

## SÍNTESIS DE HIDROGELES DE N-[3-(DIMETILAMINO) PROPIL] METACRILAMIDA PARA LA RETENCIÓN DE METALES

**María Florencia García Manzano y Cecilia Inés Álvarez Igarzabal\***

Departamento de Química Orgánica. IMBIV-CONICET. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre y Medina Allende. Edificio de Ciencias II. Ciudad Universitaria. Córdoba (5000) ARGENTINA. Correo electrónico: cia@mail.fcq.unc.edu.ar

### RESUMEN

Los materiales poliméricos entrecruzados que contienen grupos funcionales (ácidos carboxílicos, aminas, hidroxilos y ácidos sulfónicos) pueden ser usados como agentes acomplejantes para eliminación de iones metálicos a partir de soluciones acuosas, a veces en forma selectiva y con la posibilidad de recuperación de los mismos, presentando ventajas frente a otras técnicas de eliminación de los mismos. La eliminación de metales constituye una posible solución al problema de contaminación que afecta la calidad del agua. En base a esta importante aplicación, en este trabajo se realizó la preparación de nuevos hidrogeles de N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida con diferentes concentraciones de agente entrecruzante, para analizar el uso de los mismos en la eliminación de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de soluciones acuosas. La retención resultó efectiva, habiéndose logrado valores de retención altos, especialmente cuando se usaron soluciones de concentraciones iniciales bajas. Los resultados indicaron además, que los datos experimentales ajustan al modelo de *Langmuir*, que postula que la superficie del adsorbente posee un número fijo de centros activos idénticos y definidos, que la adsorción es en monocapas, uniforme, sobre una superficie homogénea, sin interacción lateral entre las moléculas del adsorbente, en el que todos los centros activos tienen la misma entalpía de adsorción.

**Palabras claves:** Hidrogeles, Síntesis, parámetros de red, retención de metales

### ABSTRACT

Crosslinked polymer material containing functional groups (carboxylic acids, amines, hydroxyl and sulfonic acids) can be used as complexing agents for removing metal ions from aqueous solutions, sometimes selectively and with the possibility of their recovery, presenting advantages over other techniques for their removal. The removal of metals is a possible solution to the problem of pollution affecting water quality. Based on this important application, the preparation of new hydrogels of N-[3-(dimethylamine) propyl] methacrylamide with different concentrations of crosslinking agent to be used in the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions, is presented. The retention was effective and the values of retention, resulted high, especially when solutions of low initial concentrations were used. The results indicated also that the experimental data fit the *Langmuir* model, which postulates that the surface of the adsorbent has a fixed number of identical and defined active sites, the adsorption is of monolayer type, even on a homogeneous surface without lateral interaction between molecules of the adsorbent in which all active centers have the same enthalpy of adsorption.

**Keywords:** Hydrogels, synthesis, network parameters, metal retention

## 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros funcionalizados pueden ser obtenidos por co-polimerización de monómeros con diferentes grupos funcionales ó por post-modificación de productos formados en reacciones de polimerización. La segunda opción es generalmente preferida para preparar materiales que suelen presentar dificultad para ser obtenidos por polimerización directa de monómeros que presenten los grupos funcionales correspondientes deseados. Un ejemplo, es la poliacrilamida (PAAm), cuyos grupos amida pueden ser convertidos a  $-\text{COOH}$  (por hidrólisis), a  $-\text{OH}$  (con formaldehído), a  $-\text{NH}_2$  (por reacción de *Hofmann* ó transaminación) y a  $-\text{SO}_3$  por sulfometilación [1]. Los materiales hidrófilos entrecruzados funcionalizados capaces de absorber grandes cantidades de agua han sido muy promisorios en su utilidad como sistemas poliméricos para liberación controlada de distinto tipo de compuestos [2-3], como material soporte de electroformación de polímeros conductores [4], como soportes para inmovilización de biomoléculas [5] y como materiales en dispositivos electrocrómicos [6] entre otras aplicaciones [2, 7-17]. Así mismo, es importante destacar que materiales poliméricos entrecruzados que contienen grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas, hidroxilos y ácidos sulfónicos pueden ser usados como agentes acomplejantes para eliminación de iones metálicos a partir de soluciones acuosas [18-20], a veces en forma selectiva y, con la posibilidad de recuperación de los mismos, presentando ventajas frente a otras técnicas de eliminación de dichos metales como: uso en forma semi-continua, fácil eliminación del polímero acomplejado, re-usabilidad, etc. [1]. La combinación de adsorción física con adsorción química atribuida a los grupos funcionales, suele resultar en un mejoramiento del rendimiento de adsorción. En este sentido, es importante destacar que la reducción de niveles de concentración de metales y más aun la eliminación de los mismos de soluciones acuosas constituye una posible solución al problema de polución que afecta la calidad del agua. Además, los iones metálicos suelen traer aparejados problemas de salud. Como ejemplo, podemos citar al  $\text{Cu}^{2+}$ , que presente en soluciones acuosas puede generar, al ser ingerido, problemas de irritación de boca, ojos, dermatitis, hasta causar daño al hígado y riñones, o en el caso del  $\text{Pb}^{2+}$ , de mayor toxicidad que puede llegar a generar graves daños al organismo al ser ingerido o frente a exposición excesiva, tales como perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia, incremento de la presión sanguínea, daño a los riñones, al cerebro y perturbación del sistema nervioso.

Hay varias interacciones posibles (aunque débiles) entre un polímero y un ion metálico, las que pueden actuar en forma múltiple y dinámica, creando en conjunto un rol importante de cooperatividad [21] (si hay presentes grupos sulfonatos, se crean por ejemplo, interacciones electrostáticas, mientras que si hay grupos aminos presentes, se pueden formar complejos). En

general, la retención de iones metálicos, involucra diferentes procesos: (i) de separación, en el caso de intentar la recuperación de iones metálicos de valor agregado; (ii) pre-concentración, en el caso de propósitos analíticos y (iii) de eliminación directa, en el caso de que los iones metálicos estén presentes contaminando una solución, por ejemplo. En el caso de eliminación directa, hay varios métodos útiles, tales como intercambio iónico, precipitación química, separación usando membranas, etc., aunque la adsorción constituye uno de los más utilizados. Para ello, se usan materiales tales como carbón activado, zeolitas, y productos que forman quelatos, los que se pueden encontrar en forma de fibras, resinas, bio-adsorbentes e hidrogeles. Las ventajas más importantes del uso de estos últimos, son las siguientes: su uso es posible ya que los hidrogeles pueden presentar grupos funcionales adecuados para la adsorción; pueden ser fácilmente removibles de una solución acuosa y pueden también ser despojados químicamente de los iones adsorbidos, con lo que poseen además posibilidad de reúso. A su vez, el estudio de polímeros que contienen ligandos soportados en sus estructuras y sus complejos metálicos derivados, es relevante en el área de catálisis, de sorción de moléculas orgánicas o biológicas y en inmovilización de enzimas. Los complejos polímero-metal suelen ser usados como catalizadores inmovilizados con alta especificidad. A veces, la matriz tridimensional macromolecular imparte selectividad e incrementa la actividad catalítica del complejo polímero-metal en comparación con la especie correspondiente de bajo peso molecular. La insolubilidad del complejo lo hace de fácil separación luego de su uso [22].

La gran variedad de aplicaciones de estos materiales poliméricos funcionalizados (obtenidos en forma de membranas, micro-partículas, barras, micro-esferas, etc.) en diversas áreas de la ciencia y la tecnología es consecuencia de la relación estructura/propiedades. Es por ello, el gran interés en desarrollar esta área tanto en sus aspectos básicos como aplicados. Para la mayoría de las aplicaciones, el hinchamiento, el proceso de difusión [23-25] y la composición de la red son muy importantes porque determinan el funcionamiento ó comportamiento de la red y su relación con el medio.

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de hidrogeles de N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida con diferentes concentraciones de agente entrecruzante para ser usados en la eliminación de iones metálicos divalentes ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) de soluciones acuosas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Se emplearon los siguientes reactivos: N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida (DMAPMA, Aldrich); N, N'-metilenbisacrilamida (BIS, Mallinckrodt); persulfato de amonio (APS, Anedra); N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED, Anedra);  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) y

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Anedra). Los espectros infrarrojo (FTIR) fueron obtenidos en un equipo Nicolet 5-SXC FTIR Spectrometer utilizando discos de KBr. Las determinaciones de absorción atómica fueron realizadas usando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3110 y las medidas reológicas se realizaron en un reómetro rotacional Physica MCR 301, Anton Paar TA Instrument Inc.

## 2.2. Procedimiento.

**2.2.1. Síntesis de los hidrogeles.** Las matrices fueron sintetizadas por polimerización a radicales libres a partir de los monómeros N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida (DMAPMA) y N, N'-metilenbisacrilamida (BIS) como agente entrecruzante, en diferentes proporciones (Tabla 1), utilizando persulfato de amonio (APS) como iniciador de la reacción y N,N,N',N' tetrametilendiamina (TEMED) como activador. En un procedimiento típico, los monómeros, agente entrecruzante y APS fueron disueltos en agua MiliQ en un tubo de ensayo y agitados por 20 minutos en un ultrasonido, tras lo cual se burbujeó nitrógeno por 5 minutos. Por último, se adicionó la solución acuosa de TEMED y la reacción se llevó a cabo por 24 horas a 25°C en tubos de vidrio de 15 mm de diámetro. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 1. Una vez finalizada la reacción, los tubos fueron rotos y los hidrogeles extraídos. Los productos en forma de barra fueron cortados en discos de 3-4 mm de espesor, se realizaron varios lavados de los mismos con agua destilada y se dejaron secar por 2 días a 35°C.

**2.2.2. Caracterización.** Los índices de hinchamiento en el equilibrio ( $q_w$ ) se determinaron según la ec. 1, donde  $m_h$  y  $m_s$  son la masa del hidrogel hinchado en agua en el equilibrio y la masa seca, respectivamente. Para su determinación, muestras secas (pesadas) fueron colocadas en agua y mantenidas a temperatura ambiente. Las muestras hinchadas se removieron del baño de agua a diferentes intervalos de tiempo, fueron secadas superficialmente con papel tisú, pesadas y colocadas nuevamente en el baño de agua. Las medidas fueron realizadas hasta lograr peso constante. Los índices de hinchamiento en el estado relajado ( $q_r$ ) (luego de la preparación) se determinaron según la ecuación (2), donde  $m_r$  es la masa del hidrogel luego de la síntesis:

$$q_w = m_h / m_s \quad (1)$$

$$q_r = m_r / m_s \quad (2)$$

La fracción de volumen de red polimérica luego de la preparación ( $v_{2r}$ ) [26], se obtuvo a partir de la ecuación (3), donde  $\rho_1$  es la densidad del polímero seco y  $\rho_2$  es la densidad del agua (1,0 g/mL). La densidad de los productos fue determinada utilizando el principio de Arquímedes:

$$v_{2r} = | 1 + \{ [(q_r - 1) \rho_2] / \rho_1 \} |^{-1} \quad (3)$$

La fracción de volumen de red polimérica en el hidrogel hinchado en el equilibrio ( $v_{2s}$ ) se calculó según la ecuación (4):

$$v_{2s} = |1 + \{[(q_w - 1) \rho_2] / \rho_1\}|^{-1} \quad (4)$$

También se ha calculado la masa molecular entre dos puntos de entrecruzamiento,  $M_c$ , según la ecuación (5) [26], basada en el modelo de red fantasma, donde  $\phi$  es la funcionalidad del entrecruzante ( $\phi = 4$ ),  $V_1$  es el volumen molar del disolvente (18 mL/mol) y  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero-disolvente que puede ser obtenido según la ecuación (6)

$$M_c = [(1 - 2\Phi^{-1}) V_1 \rho_2 v_{2r}^{2/3} v_{2s}^{1/3}] / [\ln(1 - v_{2s}) + v_{2s} + \chi v_{2s}^2] \quad (5)$$

$$\chi = \frac{1}{2} + \frac{v_{2s}}{3} \quad (6)$$

A partir de los parámetros determinados anteriormente, se pudo determinar el tamaño de poro  $\xi$  a partir de la ecuación (7), donde  $C_n$  es el radio característico de *Flory* del polímero para un disolvente determinado y  $l$  es la distancia de los enlaces de la cadena principal del polímero (1,54 Å para polímeros vinílicos) [27]

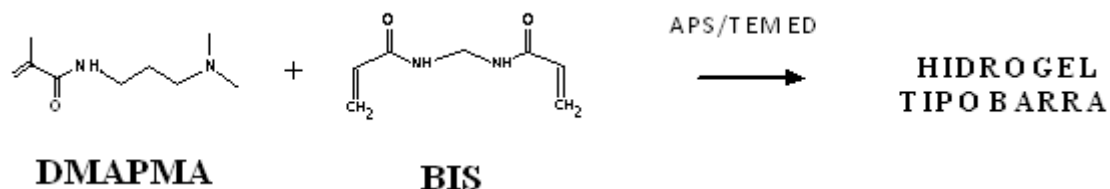
$$\xi = v_{2s}^{-1/3} \{[(2 C_n M_c) / V_1]^{1/2}\} l \quad (7)$$

**2.2.3. Estudios reológicos.** La región viscoelástica lineal (RVL) de los hidrogeles hinchados en agua se determinó a frecuencia constante ( $\omega = 10.s^{-1}$ ). El barrido de frecuencia se determinó a una deformación constante correspondiente a la RVL de cada muestra, en un intervalo de 0,1 a 100  $s^{-1}$ . Las determinaciones se realizaron en platos planos de 8 mm a 20°C.

**2.2.4. Retención de metales.** Los hidrogeles DMAPMA-BIS (F18-20) se colocaron, en sistema *batch*, en contacto con soluciones de  $Cu(NO_3)_2$  y  $Pb(NO_3)_2$  de diferentes concentraciones iniciales. Para ello, se pusieron en contacto 50 mg de cada matriz polimérica con 10 mL de soluciones acuosas de dichas sales, por 96 horas a temperatura ambiente con agitación. Luego, se tomaron 5 mL de cada sobrenadante y la cantidad de ión metálico quelado se determinó utilizando la técnica de absorción atómica, por diferencia entre la cantidad de ión metálico agregado y la cantidad de iones libres en cada solución. La recuperación posterior de  $Pb^{2+}$ , se llevó a cabo poniendo en contacto las muestras de hidrogeles acomplejados con 5 mL de  $HNO_3$  2 M, durante 72 horas a temperatura ambiente y analizando posteriormente el sobrenadante por absorción atómica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Síntesis y caracterización de los hidrogeles.** El sistema que se estudió para la retención de metales fue DMAPMA-BIS (esquema 1):



Esquema 1. Reacción de polimerización.



Figura 1. Hidrogeles obtenidos en forma de barra.

Las reacciones se llevaron a cabo, variando la concentración del agente entrecruzante en la matriz (Tabla 1). En todos los caso, se obtuvieron productos de tipo barra, tal como los que se muestran en la Figura 1. Los parámetros de red determinados en la caracterización se resumen en la Tabla 2. Lo que se puede observar, es que a medida que disminuye la cantidad de agente entrecruzante en la estructura de las matrices, aumenta el índice de hinchamiento (qw), el tamaño de poro ( $\xi$ ) y  $M_c$ .

Tabla 1. Condiciones de síntesis para las matrices DMAPMA-BIS (F18-20).

Hidrogel	DMAPMA (mol x 10 <sup>-3</sup> )	BIS (mol x 10 <sup>-3</sup> )	APS (mol x 10 <sup>-5</sup> )	H <sub>2</sub> O (mL)
<b>F18</b>	5,6	1,1	5,6	4
<b>F19</b>	5,6	1,4	5,6	4
<b>F20</b>	5,6	1,7	5,6	4

Tabla 2. Parámetros de red de las matrices DMAPMA-BIS (F18-20).

Hidrogel	$\rho$	$\chi$	$v_{2r}$	$v_{2s}$	$M_c \times 10^6$ (g/mol)	$\xi$ (nm)	qw
F18	1,23	0,5055	0,1938	0,0165	50,00	14,5	45,9
F19	1,23	0,5109	0,1938	0,0328	3,60	3,1	25,0
F20	1,45	0,5225	0,1644	0,0677	0,27	0,7	10,5

Con respecto a los estudios reológicos, en la Figura 2 se puede observar el barrido de amplitud correspondiente a cada matriz, el cual se llevó a cabo en un determinado rango de deformación. Se determinó el intervalo viscoelástico lineal (RVL) y se observó que va siendo menos extenso a medida que hay menor entrecruzamientos en las estructuras; el módulo  $G'$  va decayendo porque posiblemente la estructura se va rompiendo por la deformación impuesta. Luego, se eligió un valor adecuado de amplitud (aproximado al 1%), el cual se mantuvo constante al realizar el barrido de frecuencia mostrado en la Figura 3. Así, se determinó la variación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la frecuencia a 20°C para las matrices, y se observó que  $G'$  aumenta en las matrices al aumentar los entrecruzamientos en la red, debido posiblemente a que le otorgan a la matriz un comportamiento más rígido. Cabe destacar que el módulo de almacenamiento  $G'$  se va elevando, en todos los casos, conforme a que la frecuencia va aumentando, debido probablemente a que el comportamiento sólido de las matrices se incrementa. Este comportamiento resultó mas notorio en la matriz de menor entrecruzamiento (F18) debido posiblemente a que las cadenas que conforman la red se re arreglan, asumiendo un comportamiento tipo sólido cada vez más rígido.

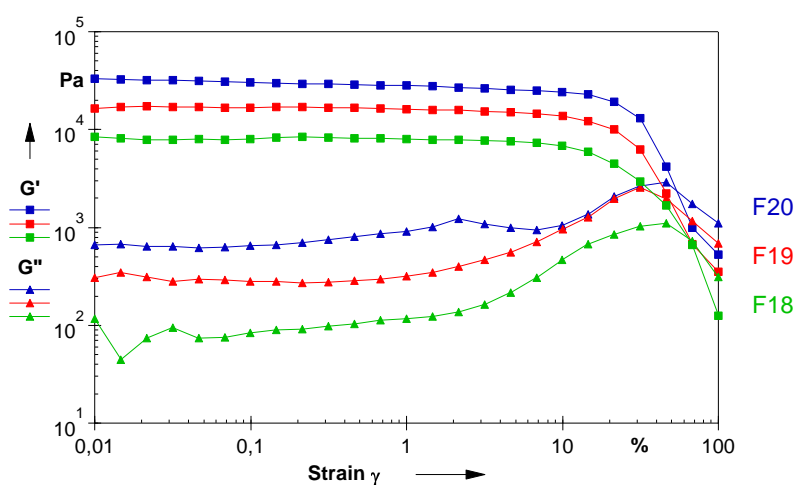


Figura 2. Barrido de amplitud.



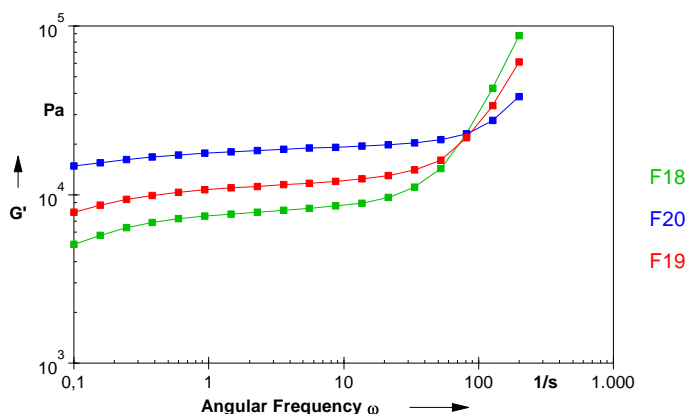


Figura 3. Barrido de frecuencia.

En el espectro infrarrojo correspondiente a los hidrogeles DMAPMA-BIS (Figura 4), se observan las bandas de absorción a 3.400, 1.650 y 1.550  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a los estiramientos N-H, C=O y C-N del grupo amida. Las bandas de absorción a 1.270 y 2.820  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen a los estiramientos de los enlaces C-N y C-H, respectivamente, correspondientes al grupo  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  presente en el monómero DMAPMA.

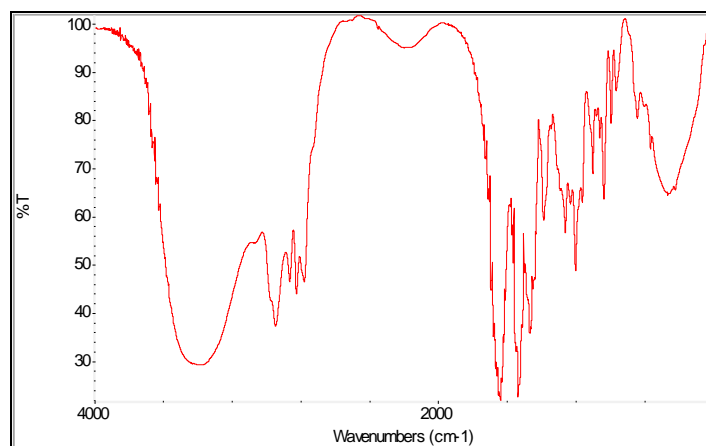


Figura 4. Espectro FTIR de los hidrogeles DMAPMA-BIS.

**3.2. Retención de metales.** En general, las resinas poliméricas que contienen ligandos con grupos aminos, suelen presentar excelente capacidad para adsorber cationes metálicos polivalentes, por la fuerte afinidad entre el átomo de nitrógeno (como coordinante, por la disponibilidad del par electrónico sin compartir) y dichos cationes. Adicionalmente, dichos adsorbentes son capaces también de adsorber especies aniónicas luego de su protonación. Por otro lado, la estructura de los ligandos que contienen los grupos aminos, suele ser importante en su elección para el propósito de retención de iones metálicos. En el caso presentado en este trabajo, se seleccionó el monómero DMAPMA (Esquema 1) para preparar los productos, el que además de contener un grupo amida,



que les confiere hidrofilia, contiene un grupo amino para el acomplejamiento de los metales, que a su vez se encuentra en una cadena larga, que posiblemente actúa como brazo espaciador, facilitando la captura de dichos iones metálicos [19].

Ahora bien, al poner en contacto un adsorbente con una solución que contiene un ion metálico, la adsorción resulta en la eliminación del soluto desde la solución, sobre la superficie sólida, hasta que el soluto remanente en la solución está en equilibrio dinámico con el soluto en la superficie sólida, por lo que se alcanza un equilibrio de distribución del metal entre dicho adsorbente y la solución. De allí, la capacidad de adsorción de metal (X) se puede determinar por medio de la diferencia de concentración del metal antes y después de la adsorción según la ecuación (8), donde  $C_0$  es la concentración inicial del metal, C es la concentración en el equilibrio del metal en solución, V es el volumen de reacción y W es el peso del hidrogel

$$X = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (8)$$

El equilibrio de distribución, depende de varios factores tales como: tipo de grupo/s funcional/es presente/s en el adsorbente, separación de la función ligante de la cadena principal, clase de metal involucrado y además, de las características del material. Entre estas últimas, se puede mencionar la estructura adecuada de la red, o sea, que posea alta posibilidad de expansión por el hinchamiento en agua, para la mejor difusión del ion hacia el sitio de coordinación.

Si se representa la capacidad de adsorción (X) en función de la concentración del metal en equilibrio en la solución (C), se obtienen las isothermas de adsorción, cuya ecuación más frecuentemente usada para describirla es la correspondiente al modelo de *Langmuir*, según ecuación (9), basado en adsorción física [18-20, 28, 29]

$$\frac{C}{X} = \frac{C}{X_{\max}} + \frac{1}{X_{\max}} \cdot b \quad (9)$$

En dicha ecuación,  $X_{\max}$  es la cantidad máxima de iones metálicos adsorbidos en la monocapa (mg/g) y b es la constante de adsorción en el equilibrio de *Langmuir* (mL/mg), relacionada con la afinidad de los sitios de unión y energía de adsorción. C se expresa en ppm y X en miligramos de metal adsorbido en el equilibrio por gramo de hidrogel seco (mg/g). Aplicando el modelo lineal de *Langmuir*, se suele representar C/X en función de C, y así, mediante la representación de los valores de las isothermas de adsorción experimentales, ajustados en forma linealizada de dicha ecuación seguidos de regresión lineal, se pueden obtener los parámetros  $X_{\max}$  y b, a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente.

En este caso, se determinaron los valores de  $X$ , se realizaron las isotermas de adsorción, y, los valores experimentales se linealizaron según la ecuación (9). La capacidad de retención de las diferentes matrices fueron entonces comparadas a través de los valores de adsorción máxima ( $X_{\max}$ ) (Tabla 3). De acuerdo a los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta que los valores correspondientes a los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) están comprendidos en general, entre 0,95 y 0,99, se puede indicar que los resultados ajustan y obedecen al modelo de *Langmuir*. Dicho modelo postula que: la superficie tiene un número fijo de centros activos idénticos y definidos; la adsorción es en monocapas, uniforme, sobre una superficie homogénea, sin interacción lateral entre las moléculas del adsorbente y que todos los centros activos tienen la misma entalpía de adsorción [30-31]. En general, se observó que los valores de retención de los metales son altos y que aumentan al aumentar el tamaño de poro de la matriz, el volumen de poro y el contenido de agua. Esto, puede ser atribuido a que, al tener menor densidad de entrecruzamiento en la matriz, hay mayor posibilidad de difusión, mayor densidad de sitios de adsorción y capacidad volumétrica de adsorción y que los grupos funcionales capaces de acomplejar el metal, pueden reacomodarse con mayor facilidad.

Cabe destacar que en todos los casos de retención analizados, la coloración de los hidrogeles cambió durante los procesos de adsorción, mostrando interacción [32]. Previo a los ensayos, los hidrogeles mostraban transparencia, volviéndose celestes o blancos (opacos) luego de los ensayos de retención de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente.

Tabla 3. Parámetros obtenidos utilizando el modelo lineal de *Langmuir*.

	Retención de $\text{Cu}^{2+}$				Retención de $\text{Pb}^{2+}$			
	$R^2$	$X_{\max}$ (mg/g)	$X_{\max}$ (mmol/g)	b (L/mg)	$R^2$	$X_{\max}$ (mg/g)	$X_{\max}$ (mmol/g)	b (L/mg)
<b>F18</b>	0,962	119,2	1,87	0,044	0,860	204,1	0,99	0,039
<b>F19</b>	0,988	91,8	1,44	0,093	0,986	90,9	0,44	0,201
<b>F20</b>	0,987	63,5	1,00	0,116	0,981	90,1	0,43	0,073

Una vez que se realizó la determinación de la constante de *Langmuir* (b), se pudo calcular el factor de separación  $R_L$  (correspondiente a la intensidad de adsorción), según la ecuación (10) y que está basado en la ecuación de *Langmuir*, que predice si el sistema de adsorción es irreversible ( $R_L = 0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) o desfavorable ( $R_L > 1$ ) [28, 30] (Tablas 4 y 5) y el  $\Delta G$  de la unión metal-hidrogel para cada una de las matrices, según la ecuación (11), usando el parámetro b en unidades de L/mol (Tabla 6).

$$R_L = \frac{1}{(1 + b.C_0)} \quad (10)$$

$$\Delta G = - RT \ln b \quad (11)$$

Tabla 4. Valores de  $R_L$  para sistemas de adsorción de  $Cu^{2+}$ .

$C_0$ de $Cu^{2+}$ (ppm)	$R_L$ (F18)	$R_L$ (F19)	$R_L$ (F20)
39,0	0,370	0,210	0,180
213,0	0,096	0,048	0,039
335,5	0,063	0,031	0,025
546,5	0,040	0,019	0,016

Tabla 5. Valores de  $R_L$  para sistemas de adsorción de  $Pb^{2+}$ .

$C_0$ de $Pb^{2+}$ (ppm)	$R_L$ (F18)	$R_L$ (F19)	$R_L$ (F20)
32,0	0,397	0,113	0,260
173,0	0,107	0,023	0,060
236,0	0,071	0,015	0,039
454,0	0,045	0,009	0,024

Tabla 6. Cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) determinada usando la constante de *Langmuir*.

	$\Delta G$ (kJ/mol) para $Cu^{2+}$	$\Delta G$ (kJ/mol) para $Pb^{2+}$
<b>F18</b>	-19,062	-21,593
<b>F19</b>	-20,859	-25,531
<b>F20</b>	-21,390	-23,100

De acuerdo a los resultados obtenidos respecto al valor  $R_L$ , se puede afirmar que la retención

en todas las matrices, corresponden a sistemas de adsorción favorables, especialmente en los casos donde las  $C_0$  son bajas y, que los valores de  $\Delta G$  obtenidos son altos y que sugieren fuertes interacciones entre el ion metálico y el grupo funcional amino [33].

Por otro lado, se determinaron los porcentajes de recuperación de plomo en aquellas matrices donde los porcentajes de retención fueron altos (Tabla 7), especialmente en los ensayos en los que se utilizaron soluciones de  $Pb^{2+}$  de  $C_0$  bajas (véanse las Figuras 5-7). En la Tabla 7, se puede observar que en todos los casos se lograron altos porcentajes de recuperación del metal, llegando a valores cercanos al 100%.

Tabla 7. Porcentajes de retención y de recuperación de  $Pb^{2+}$ .

$C_0$ (F 18) (ppm)	% <sup>a</sup>	% <sup>b</sup>	$C_0$ (F 19) (ppm)	% <sup>a</sup>	% <sup>b</sup>	$C_0$ (F 20) (ppm)	% <sup>a</sup>	% <sup>b</sup>
32,0	100	98	32,0	100	97	32,0	100	99
173,0	100	94	173,0	100	96	173,0	100	80
236,0	100	94	236,0	96	97	236,0	100	94
454,0	93	88	454,0	93	93	454,0	94	80

a) Porcentaje de retención de  $Pb^{2+}$ ; b) Porcentaje de recuperación de  $Pb^{2+}$ .

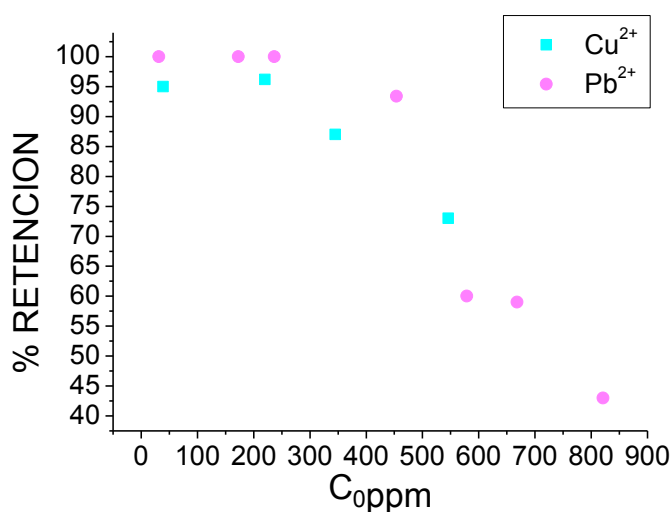


Figura 5. Resultados del porcentaje de retención de  $Cu^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  en función de  $C_0$  para F18.

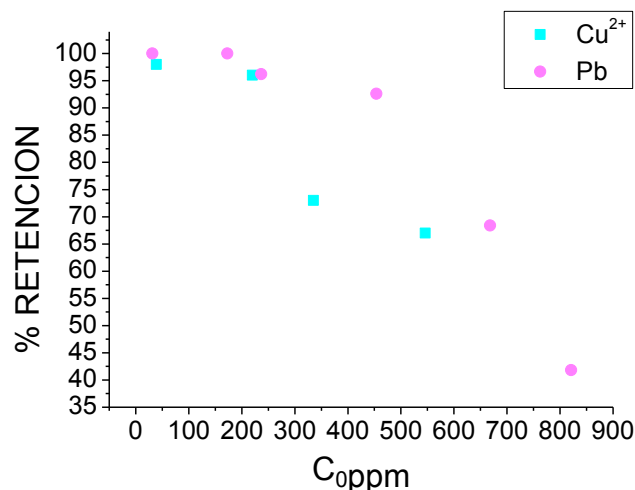


Figura 6. Resultados de porcentaje de retención de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en función de  $C_0$  para F19.

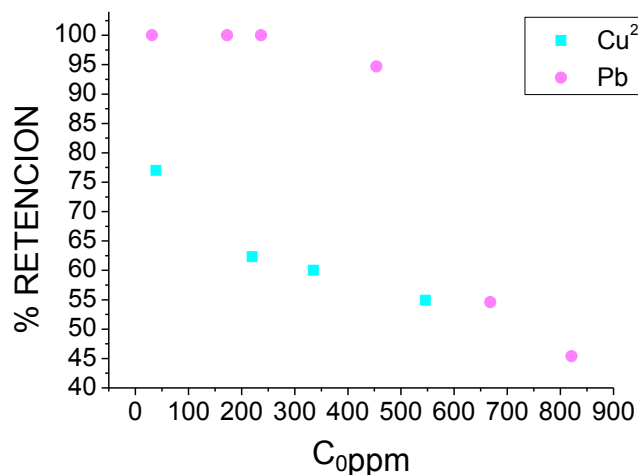


Figura 7. Resultados de porcentaje de retención de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en función de  $C_0$  para F20.

#### 4. CONCLUSIONES

Todos los hidrogeles sintetizados resultaron de tipo homogéneos, expandibles e hinchables en agua. A menor cantidad de agente entrecruzante incorporado en la estructura, se obtuvieron productos con mayor  $q_w$ ,  $\xi$  y  $M_c$ . En todos los casos analizados, la retención de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de sus sales en solución acuosa, resultó efectiva y alta. A su vez, se pudo concluir que a bajas concentraciones iniciales de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , los valores de retención son muy altos, especialmente para el  $\text{Pb}^{2+}$ , en donde los valores son cercanos al 100%, y que, a medida que las concentraciones iniciales aumentan, las retenciones van disminuyendo posiblemente por saturación de los sitios de adsorción. Los valores de coeficientes de correlación, indican que los datos experimentales ajustan al modelo de *Langmuir*, que postula que la superficie tiene un número fijo de centros activos

idénticos y definidos y la adsorción es en monocapas, uniforme, sobre una superficie homogénea. Los valores de  $R_L$  y de  $\Delta G$  determinados, indicaron que los sistemas de adsorción son favorables y que las interacciones entre el ion metálico y el adsorbente, son fuertes.

Finalmente, se realizaron ensayos de recuperación de  $Pb^{2+}$ , utilizando los sistemas de adsorción donde la retención fue cercana al 100% (a bajas  $C_0$  de  $Pb^{2+}$ ) y se obtuvieron valores de recuperación cercanos al 100%, lo que indicaría que los mismos podrían ser reutilizables en la retención de metales.

**Agradecimientos.** Este trabajo fue financiado por FONCYT, CONICET y SECYT-UNC. La Bioquímica María Florencia García Manzano agradece a CONICET por la Beca otorgada.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kasgoz H, Ozgumus S, *Polymer*, **44**, 1785 (2003)
- [2] Peppas N (1987) *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Volume III: Properties and Applications*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [3] Hoffman A, *Adv. Drug Delivery Reviews*, **43**, 3 (2002)
- [4] Thanpitcha T, Sirivat A, Jamieson AM, Rujiravanit R, *Carboh. Polym.*, **64**, 560 (2006)
- [5] Zhu J, Lai Z, Wang R, Guo X, Wu X, Zhang G, Zhang Z, Wang Y, Chen Z, *Sensors* **2**, 127 (2002)
- [6] Nogueira AF, Longo C, De Paoli MA, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1455 (2004)
- [7] Du JZ, *React. Funct. Polym.* **66** (10) 1055 (2006)
- [8] Peppas N, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **50**, 27 (2000)
- [9] Mohan M, Lee K, *Polymer*, **48** (1) 158 (2007)
- [10] Sahiner N, Alb A, *Polymer*, **48**, 3, 704 (2007)
- [11] Rivas BL, *Ciencia Ahora*, **10**, 70 (2007)
- [12] Bajpai S, Johnson S, *React. Funct. Polym.*, **62**, 271 (2005)
- [13] Podual K, Doyle F, *Polymer*, **41**, 3975 (2000)
- [14] Illum L, *J. Control. Release*, **87**, 187 (2003)
- [15] Rossi S, Sandri G, Caramella C, *Drug. Discov. Today: Technologies* **2** (1), 59 (2005)
- [16] Haas J, Lehr C M, *Expert Opin. Biol. Ther.*, **2** (3), 287 (2002)
- [17] Colombo P, Bettini R, Santi P, Peppas N, *PSTT*, **3** (6), 198 (2000).
- [18] Moradi O, Aghaie M, Zare K, Monajjemi M, Aghaie H, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 673 (2009)
- [19] Zhu S, Yang N, Zhang D, *Mater. Chem. Phys.*, **113**, 784 (2009)
- [20] Shih-Hung H, Dong-Hwang C, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 174 (2009)
- [21] Caykara T, Recai I, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 1282 (2004)
- [22] Vinodkumar G, Mathew B, *Eur. Polym. J.*, **34**, 8, 1185 (1998)
- [23] Michailova V, Titeva S, Kotsilkova R, Kusteva E, Minkov E, *Int. J. Pharm.*, **222**, 7 (2001)
- [24] Massaro L, Zhu X, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 731 (1999)
- [25] Kill S, Dam-Jahansen K, *J. Control. Release*, **90** (1) 1 (2003)
- [26] Caykara T, Kiper S, Demirel G, *Eur. Polym. J.* **42**, 348 (2006)
- [27] Du JZ, Sum TM, Weng J, *Biomacromol.* **8**, 3375 (2007)
- [28] Wasikiewicz J, Nagasawa N, Tamada M, Mitomo H, Yoshii F, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.*, **236**, 617 (2005)
- [29] Yu Z, Wu R, Wu M, Zhao L, Li R, Zou H, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **78**, 222 (2010)
- [30] Lin SH, Juang RS, *J. Hazard. Mater.*, **92**, 315 (2002)
- [31] Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa JR, Rodriguez E, Ramirez SL, Gardea-Torresdey JL, *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 343 (2005)
- [32] Kavakh PA, Yilmaz Z, Sen M, *Separ. Sci. Technol.*, **42**, 1245 (2007)
- [33] Ramani SP, Sabharwal S, *React. Funct. Polym.*, **66**, 902 (2006)